

REINFORCED POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP6248176

Publication date: 1994-09-06

Inventor: YASUE KENJI; TAMURA TSUNEO; KATAHIRA
SHINICHIRO; WATANABE MIOKO

Applicant: UNITIKA LTD

Classification:

- international: C08G69/04; C08K3/34; C08L77/00; C08G69/00;
C08K3/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00;
C08G69/04; C08K3/34

- european:

Application number: JP19930314379 19931118

Priority number(s): JP19930314379 19931118; JP19920360955 19921229

Report a data error here

Abstract of JP6248176

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in mechanical strength, toughness, heat resistance, and dimensional stability and to provide a method for producing the composition.

CONSTITUTION: This resin composition comprises 100 pts.wt. polyamide and 0.01-100 pts.wt. swellable fluoromica mineral. The method comprises polymerizing one or more polyamide-forming monomers in the presence of 0.01-100 pts.wt. fluoromica mineral per 100 pts.wt. polyamide to be formed from the monomers.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248176

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 6 日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 77/00 | K K T | 9286-4 J | | |
| C 0 8 G 69/04 | N R D | 9286-4 J | | |
| C 0 8 K 3/34 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 24 頁)

| | | | |
|-------------|--------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-314379 | (71)出願人 | 000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地 |
| (22)出願日 | 平成 5 年(1993)11月18日 | (72)発明者 | 安江 健治 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-360955 | (72)発明者 | 田村 恒雄 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内 |
| (32)優先日 | 平 4 (1992)12月29日 | (72)発明者 | 片平 新一郎 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株 式会社中央研究所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物、およびその製造法を提供する。

【構成】 (1) ポリアミド100重量部と、膨潤性のフッ素雲母系鉱物0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

(2) ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重量部存在せしめた状態で、モノマーを重合すること特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカプロアミド（ナイロン6）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド（ナイロン12）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 膨潤性フッ素雲母の配合量がポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のフッ素雲母とからなる機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができ無機充填剤が強く求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドと特定のフッ素雲母とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

1. ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

2. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、バラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラ

メチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-ノ2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましいものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/61)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T

(H))およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、*

$$\alpha(\text{MF}) \cdot \beta(\text{aMgF}_2 \cdot \text{bMgO}) \cdot \gamma\text{SiO}_2 \quad (1)$$

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α , β , γ , aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$, $2 \leq \beta \leq 3.5$, $3 \leq \gamma \leq 4$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $a + b = 1$ である)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が広がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特

*ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0012】ここで用いられるポリアミドは通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロルエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および/またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700~1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0014】膨潤性のフッ素雲母を得るためには、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および/またはフッ化物の量は混合物全体の10~35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性フッ素雲母の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された膨潤性フッ素雲母は一般式として下式(1)で表される構造を有する。

性である。式(1)で表されるフッ素雲母はこのような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母の好ましいサイズは1辺が10μm以下で、厚みは0.1μm以下である。また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9~20Åである。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母を製造する工程において、アルミナ(Al₂O₃)を少量配合

し、生成する膨潤性フッ素雲母の膨潤性を調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母の配合量はポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~20重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤性フッ素雲母とを熔融混練する方法があるが、膨潤性フッ素雲母の分散をよくする意味で2軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母はモンモリロナイトのように膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して熔融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フッ素雲母がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果をもっとも顕著に現れる。この場合にも、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパール、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の

樹脂組成物に配合することも可能である。このような重合体としてはポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクターなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

【0024】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

(1) 原料

1. フッ素雲母

ボールミルにより平均粒径が2 μ mとなるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく2 μ mの表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間800°Cに保持しM-1からM-7のフッ素雲母を合成した。生成したフッ素雲母をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み9.2 Åに対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母の生成を示す12~16 Åに対応するピークが認められた。

【0025】

【表1】

| フッ素雲母種類 | | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | M-6 | M-7 |
|---------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 配合重量% | タルク | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 珪フッ化ナトリウム | 20 | | 6 | 10 | 16 | 6 | |
| | 珪フッ化リチウム | | 20 | | 10 | 2 | 6 | |
| | 珪フッ化カリウム | | | | | 2 | | 20 |
| | フッ化ナトリウム | | | 6 | | | | |
| | アルミナ | | | 8 | | | 8 | |

(備考) 各配合物の化学式

タルク ; $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

珪フッ化ナトリウム ; Na_2SiF_6

珪フッ化リチウム ; Li_2SiF_6

珪フッ化カリウム ; K_2SiF_6

フッ化ナトリウム ; NaF

アルミナ ; Al_2O_3

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充填材

モンモリロナイト(日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0027】(2) 測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3. 2mm厚みの試験片を用いて行った。

3. 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.6 kg/cm²および4.5 kg/cm²で行った。

4. 吸湿処理

試験片を60℃、95%RHの条件で24時間処理した。

5. 寸法変化

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求

めた。

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれε-カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そののち2kg/cm²の圧力まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0029】

【表2】

| 項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-----------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ナイロン6 種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 750 | 810 | 870 | 800 | 800 |
| | 破断伸び (%) | 74 | 31 | 19 | 30 | 28 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 3.4 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 3.4 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 86 | 121 | 140 | 120 | 122 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 188 | 192 | 195 | 190 | 193 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 4.1 | 3.1 | 2.7 | 3.0 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 490 | 600 | 650 | 590 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 130 | 56 | 40 | 53 | 55 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.6 | 4.5 | 4.4 | 4.7 | 4.5 |

【0030】実施例6～10

ナイロン66塩1.0kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点

で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0031】

【表3】

| 項目 | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ポリアミド種類 | | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配号物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 820 | 860 | 930 | 850 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 55 | 27 | 17 | 31 | 29 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.1 | 4.4 | 4.3 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 121 | 153 | 157 | 150 | 150 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 208 | 220 | 221 | 219 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.8 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 630 | 690 | 720 | 700 | 710 |
| | 破断伸び (%) | 83 | 46 | 35 | 42 | 40 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 5.2 | 5.1 |

【0032】実施例11～13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5
およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1
～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実
施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験

片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に
掲げた。

【0033】

【表4】

| 項目 | | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|-----------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| ナイロン6 種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 810 | 780 |
| | 破断伸び (%) | 46 | 52 | 68 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 2.9 | 3.8 | 2.7 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 116 | 121 | 118 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 183 | 180 | 183 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 3.0 | 3.1 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 600 | 600 | 610 |
| | 破断伸び (%) | 95 | 150 | 140 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.8 | 4.2 | 4.4 |

【0034】実施例14～16

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5
およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6
～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得
た。実施例6～11と同様にして試験片を成形し、得ら

れた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果
を表5に掲げた。

【0035】

【表5】

| 項目 | | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
| ナイロン 種類 | | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配合物種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 860 | 860 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 31 | 27 | 21 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.4 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 155 | 153 | 154 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 222 | 220 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.0 | 2.1 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 690 | 690 | 680 |
| | 破断伸び (%) | 47 | 46 | 42 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.1 | 5.1 | 5.0 |

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち180℃で攪拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後に

は減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表6に掲げた。

【0037】

【表6】

| 項目 | | 実施例17 | 比較例9 |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|
| 糸バド種類 | | ナイロン12 | ナイロン12 |
| 配合物種類 | | M-1 | - |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | - |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 430 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 7.1 | 7.3 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 74 | 49 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 171 | 136 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 0.6 | 0.9 |
| | 寸法変化 (%) | 0.2 | 0.3 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 470 | 380 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 8.3 | 8.4 |

【0038】比較例1~4

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたほかは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、

得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

【0039】

【表7】

| 項目 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|----------|--------|
| ポリアミド 種類 | | ナイロン 6 | ナイロン 6 | ナイロン 6 | ナイロン 6 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モンモリロナイト | カオリン |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 740 | 630 | 630 | 670 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.2 | 1.6 | 1.8 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 3.3 | 1.6 | 1.2 | 1.5 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 55 | 83 | 81 | 87 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 94 | 183 | 175 | 184 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 5.8 | 4.6 | 4.6 | 4.8 |
| | 寸法変化 (%) | 1.2 | 0.9 | 1.1 | 1.0 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 340 | 370 | 360 | 390 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | 2.2 | 2.0 | 2.1 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |

【0040】比較例5～8

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモ
リロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いた
は実施例6～10と同様にしてナイロン66強化樹脂

組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価
を行った。その結果を表8に掲げた。

【0041】

【表8】

| 項目 | | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|----------|--------|
| ポリアミド 種類 | | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モンモリロナイト | ナリソ |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 710 | 740 | 770 |
| | 破断伸び (%) | 110 | 1.7 | 1.4 | 1.6 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.6 | 1.9 | 1.7 | 1.7 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 74 | 144 | 142 | 147 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 180 | 217 | 217 | 218 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 3.8 | 2.4 | 2.2 | 2.2 |
| | 寸法変化 (%) | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 580 | 560 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.1 | 1.7 | 1.8 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.6 | 2.2 | 2.2 | 1.9 |

【0042】比較例9

膨潤性フッ素雲母を用いない他は実施例17と同様にし
て12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12
を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を行い、
結果を表6に掲げた。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、
および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良

されると共に、韌性の低下が少なく、優れた衝撃強度を
有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、
本発明のフッ素雲母を用いれば、モンモリロナイトに代
表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる膨
潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し溶
融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマ
ー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れ
た性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカプロアミド（ナイロン6）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド（ナイロン12）である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量がポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】 このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。

【0004】 しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を広げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができ無機充填剤が強く求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見だし、本発明に到達した。

【0007】 すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

1. ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。
2. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対し

て膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましいものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン111)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/6I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミド

*ド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11TH)およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0012】ここで用いられるポリアミドは通常公知の熔融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび/またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および/またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700~1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0014】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよい併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および/またはフッ化物の量は混合物全体の10~35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された膨潤性フッ素雲母系鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有する。



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、α、

β、γ、aおよびbは各々係数を表し、0.1 ≤ α ≤

2, $2 \leq \beta \leq 3.5$, $3 \leq \gamma \leq 4$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $a + b = 1$ である)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が広がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10 μm 以下で、厚みは0.1 μm 以下である。また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9~20 Åである。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナ(Al_2O_3)を少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.01~100重量部、好ましくは0.1~20重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤性フッ素雲母系鉱物とを溶融混練する方法があるが、膨潤性フッ素雲母系鉱物の分散をよくする意味で2軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのように膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して溶融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。特に銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安

定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に溶融混練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の樹脂組成物に配合することも可能である。このような重合体としてはポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクタなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

【0024】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

(1) 原料

1. フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が2 μm となるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく2 μm の表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量

%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800℃に保持しM-1からM-7のフッ素雲母系鉱物を合成した。生成したフッ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み9.2 Åに対応するピークは消失し、*

* 膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12~16Åに対応するピークが認められた。

【0025】

【表1】

| フッ素雲母系鉱物種類 | | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | M-6 | M-7 |
|------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 配合重量% | タルク | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 珪フッ化ナトリウム | 20 | | 6 | 10 | 16 | 6 | |
| | 珪フッ化リチウム | | 20 | | 10 | 2 | 6 | |
| | 珪フッ化カリウム | | | | | 2 | | 20 |
| | フッ化ナトリウム | | | 6 | | | | |
| | アルミナ | | | 8 | | | 8 | |

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6

珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6

珪フッ化カリウム : K_2SiF_6

フッ化ナトリウム : NaF

アルミナ : Al_2O_3

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充填材

モンモリロナイト(日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0027】(2) 測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3. 2mm厚みの試験片を用いて行った。

3. 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は18.6 kg/cm² および4.5 kg/cm² で行った。

4. 吸湿処理

試験片を60℃、95%RHの条件で24時間処理した。

5. 寸法変化

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求

めた。

【0028】実施例1~5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれε-カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そのうち2kg/cm²の圧力まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してベレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のベレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0029】

【表2】

| 項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 初材の種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 750 | 810 | 870 | 800 | 800 |
| | 破断伸び (%) | 74 | 31 | 19 | 30 | 28 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 3.4 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 3.4 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 86 | 121 | 140 | 120 | 122 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 188 | 182 | 195 | 190 | 193 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 4.1 | 3.1 | 2.7 | 3.0 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 490 | 600 | 650 | 590 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 190 | 56 | 40 | 53 | 55 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.6 | 4.5 | 4.4 | 4.7 | 4.5 |

【0030】実施例6～10

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組

成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物

を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を*

*行った。その結果を表3に掲げた。

【0031】

【表3】

| 項目 | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-----------------------|--|------|------|------|------|-------|
| ポリアミド種類 | | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配号物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 820 | 860 | 980 | 850 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 55 | 27 | 17 | 31 | 29 |
| | アイト衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.1 | 4.4 | 4.3 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 121 | 153 | 157 | 150 | 150 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 208 | 220 | 221 | 219 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.8 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 630 | 690 | 720 | 700 | 710 |
| | 破断伸び (%) | 83 | 46 | 35 | 42 | 40 |
| | アイト衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 5.2 | 5.1 |

【0032】実施例11～13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5

およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実

施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に掲げた。

*【0033】

【表4】

*

| 項目 | | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|-----------|--|-------|-------|-------|
| 材料の種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 810 | 780 |
| | 破断伸び (%) | 46 | 52 | 68 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 2.9 | 3.8 | 2.7 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 116 | 121 | 118 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 183 | 180 | 183 |
| 吸水処理後 | 吸水率 (%) | 3.0 | 3.1 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 600 | 600 | 610 |
| | 破断伸び (%) | 95 | 150 | 140 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.8 | 4.2 | 4.4 |

【0034】実施例14～16

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6

～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6～11と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果

を表5に掲げた。

【0035】

*【表5】

*

| 項目 | | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|-----------------------|--|--------|--------|--------|
| 利用の種類 | | 710/66 | 710/66 | 710/66 |
| 配合物種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 860 | 860 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 31 | 27 | 21 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.4 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 155 | 153 | 154 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 222 | 220 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.0 | 2.1 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 690 | 690 | 680 |
| | 破断伸び (%) | 47 | 46 | 42 |
| | アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.1 | 5.1 | 5.0 |

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入

れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち180℃で攪拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg

／cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機*

*を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表6に掲げた。

【0037】

【表6】

| 項目 | | 実施例17 | 比較例9 |
|-----------------------|--|-------|-------|
| 材料の種類 | | ナイロ12 | ナイロ12 |
| 配合物種類 | | M-1 | - |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | - |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 430 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | 1/2衝撃強度 (kg·cm/cm) | 7.1 | 7.3 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 74 | 49 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 171 | 136 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 0.6 | 0.9 |
| | 寸法変化 (%) | 0.2 | 0.3 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 470 | 380 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | 1/2衝撃強度 (kg·cm/cm) | 8.3 | 8.4 |

【0038】比較例1~4

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いたものは実施例1~5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1~5と同様にして試験片を成形し、*

*得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

【0039】

【表7】

| 項目 | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|-----------------------|--|-------|-------|----------|-------|
| 材料の種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モンモリロナイト | カオリン |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 740 | 630 | 630 | 670 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.2 | 1.6 | 1.8 |
| | 引張衝撃強度 (kg·cm/cm) | 3.3 | 1.6 | 1.2 | 1.5 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 55 | 83 | 81 | 87 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 94 | 183 | 175 | 184 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 5.8 | 4.6 | 4.6 | 4.8 |
| | 寸法変化 (%) | 1.2 | 0.9 | 1.1 | 1.0 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 340 | 370 | 360 | 390 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | 2.2 | 2.0 | 2.1 |
| 引張衝撃強度 (kg·cm/cm) | | 4.5 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |

【0040】比較例5~8

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモ

リロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いたほかは実施例6～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表8に掲げた。

*【0041】

【表8】

*

| 項目 | | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-----------|--|--------|--------|--------|--------|
| 糸材の種類 | | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モノリチウム | カオリン |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 710 | 740 | 770 |
| | 破断伸び (%) | 110 | 1.7 | 1.4 | 1.6 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.6 | 1.9 | 1.7 | 1.7 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 74 | 144 | 142 | 147 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 180 | 217 | 217 | 218 |
| 吸水処理後 | 吸水率 (%) | 3.8 | 2.4 | 2.2 | 2.2 |
| | 寸法変化 (%) | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 580 | 560 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.1 | 1.7 | 1.8 |
| | アイソ衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.6 | 2.2 | 2.2 | 1.9 |

【0042】比較例9

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いない他は実施例17と同

様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を

行い、結果を表6に掲げた。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良されると共に、靱性の低下が少なく、優れた衝撃強度を有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、本発明のフッ素雲母系鉱物を用いれば、モンモリロナイ＊

＊トに代表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる膨潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し熔融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 美緒子
京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平6-248176
 【公開日】平成6年(1994)9月6日
 【年通号数】公開特許公報6-2482
 【出願番号】特願平5-314379
 【国際特許分類第6版】

C08L 77/00 KKT
 C08G 69/04 NRD
 C08K 3/34

【F I】

C08L 77/00 KKT
 C08G 69/04 NRD
 C08K 3/34

【手続補正書】

【提出日】平成6年1月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90~65重量%とナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10~35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミドが、ポリカブロアミド(ナイロン6)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミドが、ポリドデカンアミド(ナ

イロン12)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量がポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.1~20重量部である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性にすぐれた強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造すること

を目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-7729号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。

【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているように、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を拡げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができる無機充填剤が強く求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靱性、耐熱性および寸法安定性に優れた強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

1. ポリアミド100重量部と、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01~100重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物。

2. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.01~100重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチ

ルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましいものとしては、ポリカブロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンジアミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンジアミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンジアミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン61)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/61)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンジアミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0012】ここで用いられるポリアミドは通常公知の熔融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ま

しくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0014】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るために *

$$\alpha (MF) \cdot \beta (aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2 \quad (1)$$

(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が拡がり、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10μm以下で、厚みは0.1μm以下である。また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9～20Åである。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナ(Al_2O_3)を少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.01～100重量部、好ましくは0.1～20重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、100重量部を超える場合には韌性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤性フッ素雲母系鉱物とを熔融混練する方法があるが、膨潤性フッ素雲母系鉱物の分散をよくする意味で2軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのように膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して熔融混練することができる。

【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造

*は、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよい併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された膨潤性フッ素雲母系鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有する。

する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスカー、セラミックウイスカー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の樹脂組成物に配合することも可能である。このような重合体としてはポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴ

ム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的性質や寸法の変化が少ない。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクタなどの機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアン*

* ダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

【0024】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

(1) 原料

1. フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が $2\mu\text{m}$ となるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく $2\mu\text{m}$ の表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°C に保持しM-1からM-7のフッ素雲母系鉱物を合成した。生成したフッ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み 9.2\AA に対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す $12\sim 16\text{\AA}$ に対応するピークが認められた。

【0025】

〔表1〕

| フッ素雲母系鉱物種類 | | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | M-6 | M-7 |
|------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 配合重量% | タルク | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | 珪フッ化ナトリウム | 20 | | 6 | 10 | 16 | 6 | |
| | 珪フッ化リチウム | | 20 | | 10 | 2 | 6 | |
| | 珪フッ化カリウム | | | | | 2 | | 20 |
| | フッ化ナトリウム | | | 6 | | | | |
| | アルミナ | | | 8 | | | 8 | |

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6

珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6

珪フッ化カリウム : K_2SiF_6

フッ化ナトリウム : NaF

アルミナ : Al_2O_3

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充填材

モンモリロナイト (日本タルク社製)

カオリン (白石工業社製)

【0027】(2) 測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、3. 2mm厚みの試験片を用いて行った。

3. 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ および $4.5\text{kg}/\text{cm}^2$ で行った。

4. 吸湿処理

試験片を 60°C 、95%RHの条件で24時間処理した。

5. 寸法変化

厚さ2mm、一辺50mmの正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求めた。

【0028】実施例1～5

ϵ -カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれ ϵ -カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で ϵ -カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力*

まで昇圧した。そのうち2kg/cm²の圧力まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0029】

〔表2〕

| 項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|-----------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 原料の種類 | | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 750 | 810 | 870 | 800 | 800 |
| | 破断伸び (%) | 74 | 31 | 19 | 30 | 28 |
| | 引張衝撃強度 (kg-cm/cm) | 3.4 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 3.4 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 86 | 121 | 140 | 120 | 122 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 188 | 182 | 185 | 180 | 183 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 4.1 | 3.1 | 2.7 | 3.0 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 490 | 600 | 660 | 590 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 130 | 56 | 40 | 53 | 55 |
| | 引張衝撃強度 (kg-cm/cm) | 4.6 | 4.5 | 4.4 | 4.7 | 4.5 |

【0030】実施例6～10

ナイロン66塩10kgに対して、3kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リット

ルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18kg/cm²にな

るまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出*

* 成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0031】

【表3】

| 項目 | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-----------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| ポリアミド種類 | | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 820 | 860 | 930 | 850 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 55 | 27 | 17 | 31 | 29 |
| | ワット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.1 | 4.4 | 4.3 |
| | 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 121 | 153 | 157 | 150 | 150 |
| | (℃, 4.5kg/cm ²) | 208 | 220 | 221 | 219 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.8 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 630 | 690 | 720 | 700 | 710 |
| | 破断伸び (%) | 83 | 46 | 35 | 42 | 40 |
| | ワット衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 5.2 | 5.1 |

【0032】実施例11～13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験

片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に掲げた。

【0033】

【表4】

| 項目 | | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|-----------------------|--|--------------|--------------|--------------|
| ナイロン6 配合樹脂類 | | ナイロン6 M-4 | ナイロン6 M-5 | ナイロン6 M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 810 | 780 |
| | 破断伸び (%) | 46 | 52 | 68 |
| | Tiカト衝撃強度 (kg-cm/cm) | 2.9 | 3.8 | 2.7 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 116 | 121 | 118 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 183 | 180 | 183 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 3.0 | 3.1 | 3.1 |
| | 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 600 | 600 | 610 |
| | 破断伸び (%) | 95 | 150 | 140 |
| | Tiカト衝撃強度 (kg-cm/cm) | 4.8 | 4.2 | 4.4 |

【0034】実施例14～16

M-1、M-2 および M-3 の代わりに M-4、M-5 および M-6 を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6～11と同様にして試験片を成形し、得ら

れた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表5に掲げた。

【0035】

【表5】

| 項目 | | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|
| 対称の種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物種類 | | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 860 | 860 | 850 |
| | 破断伸び (%) | 31 | 27 | 21 |
| | 74°引張強度 (kg-cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.4 |
| | 熱変形温度 (°C, 1.8 kg/cm ²) | 155 | 153 | 154 |
| | (°C, 4.5 kg/cm ²) | 222 | 220 | 221 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 2.0 | 2.1 | 2.0 |
| | 寸法変化 (%) | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 690 | 690 | 680 |
| | 破断伸び (%) | 47 | 46 | 42 |
| | 74°引張強度 (kg-cm/cm) | 5.1 | 5.1 | 5.0 |

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち180°Cで攪拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240°Cまで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度270°C、金型温度80°Cで行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行っ

た。その結果を表6に掲げた。

【0037】

【表6】

| 項目 | | 実施例17 | 比較例9 |
|-----------------------------|--|--------|--------|
| 初加工種類 配合物種類 配合物量(重量%) | ナイロン12 | ナイロン12 | ナイロン12 |
| | M-1 | - | - |
| | 0.5 | - | - |
| 未処理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 430 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | 74℃引張強度 (kg-cm/cm) | 7.1 | 7.3 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 74 | 49 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 171 | 136 |
| 吸水処理後 | 吸水率 (%) | 0.6 | 0.9 |
| | 寸法変化 (%) | 0.2 | 0.3 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 470 | 380 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| | 74℃引張強度 (kg-cm/cm) | 8.3 | 8.4 |

【0038】比較例1～4

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いた場合は実施例1～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

【0039】

【表7】

| 項目 | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|-----------------------|--|-------|-------|--------|-------|
| ナイロン6種類 | | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モノロナイト | カオリン |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 740 | 680 | 680 | 670 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.2 | 1.6 | 1.8 |
| | 7/160衝撃強度 (kg-cm/cm) | 3.3 | 1.6 | 1.2 | 1.5 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 55 | 83 | 81 | 87 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 94 | 183 | 175 | 184 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 5.8 | 4.6 | 4.6 | 4.8 |
| | 寸法変化 (%) | 1.2 | 0.9 | 1.1 | 1.0 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 340 | 370 | 360 | 390 |
| | 破断伸び (%) | > 200 | 2.2 | 2.0 | 2.1 |
| | 7/160衝撃強度 (kg-cm/cm) | 4.5 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |

【0040】比較例5～8

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モノロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いたものは実施例6～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価

を行った。その結果を表8に掲げた。

【0041】

【表8】

| 項目 | | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-----------------------|--|------|------|--------|------|
| 原料の種類 | | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | | - | M-7 | モリロナイト | シリカ |
| 配合物量(重量%) | | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 710 | 740 | 770 |
| | 破断伸び (%) | 110 | 1.7 | 1.4 | 1.6 |
| | 1/4割衝撃強度 (kg·cm/cm) | 4.6 | 1.9 | 1.7 | 1.7 |
| | 熱変形温度 (°C, 18.6kg/cm ²) | 74 | 144 | 142 | 147 |
| | (°C, 4.5kg/cm ²) | 180 | 217 | 217 | 218 |
| 吸 水 処 理 後 | 吸水率 (%) | 3.8 | 2.4 | 2.2 | 2.2 |
| | 寸法変化 (%) | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 580 | 560 | 590 |
| | 破断伸び (%) | 180 | 2.1 | 1.7 | 1.8 |
| | 1/4割衝撃強度 (kg·cm/cm) | 5.6 | 2.2 | 2.2 | 1.9 |

【0042】比較例9

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いない他は実施例17と同様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を行い、結果を表6に掲げた。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、機械的強度、耐熱性、および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良されると共に、靱性の低下が少なく、優れた衝撃強度を

有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、本発明のフッ素雲母系鉱物を用いれば、モンモリロナイトに代表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる膨潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し熔融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカプロアミド（ナイロン6）100*

$$\alpha(MF) \cdot \beta(aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2 \quad (1)$$

（ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。）

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90～65重量%とナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物の混合物10～35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）100重量部と、前記式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2～20重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）100重量部と、前記式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2～20重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。 ※

$$\alpha(MF) \cdot \beta(aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2 \quad (1)$$

（ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。）

2. ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）のいずれかのポリアミド100重量部と、前記式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2～20重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特

* 重量部を形成するモノマー量に対して下式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2～20重量部存在せしめた状態でモノマーを重合して得られる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

※【請求項6】 ポリドデカンアミド（ナイロン12）100重量部と、前記式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2～20重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2～20重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】すなわち本発明の要旨は、つぎのとおりである。

1. ポリカプロアミド（ナイロン6）100重量部を形成するモノマー量に対して下式（1）で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2～20重量部存在せしめた状態でモノマーを重合して得られる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理（60℃、95%RHの条件下で24時間）後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

3. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2～20重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】実施例1～5

ε-カプロラクタム10kgに対して、2kgの水とM

— 1、M-2およびM-3をそれぞれε-カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4kg/cm²から15kg/cm²の圧力まで昇圧した。そのうち2kg/cm²の圧力まで放圧*

*し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してベレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のベレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【手続補正書】

【提出日】平成10年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

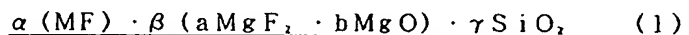
【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法

※



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

【請求項2】膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物の混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90～65重量%とナトリウムおよび/またはリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物の混合物10～35重量%との混合物を加熱して得られたものであることを特徴とする請求項2記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】ポリアミドが、ポリカプロアミド(ナイロン6)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】ポリアミドが、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】ポリアミドが、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】ポリアミドが、ポリドデカンアミド(ナイロン12)である請求項1記載の強化ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2～2.0重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

※【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリアミド100重量部と、下式(1)で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2～2.0重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、95%RHの条件下で24時間)後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる機械的強度、靱性、耐熱性に優れ、吸水による機械的強度や寸法変化が小さい強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドをガラス繊維や炭素繊維などの繊維質や炭酸カルシウムなどの無機充填材で強化した樹脂組成物は広く知られている。しかし、これらの強化材はポリアミドとの親和性に乏しく、強化ポリアミドの機械的強度や耐熱性は改良されるものの靱性が低下し、また繊維質で強化した樹脂組成物では成形品のそりが大きくなるという問題がある。しかも、これら無機充填材で強化した樹脂組成物では、充填材を多量に配合しないと機械的強度や耐熱性が向上しないという問題点があった。

【0003】このような強化ポリアミドの欠点を改良する試みとして、ポリアミドとモンモリロナイトに代表される粘土鉱物とからなる樹脂組成物が提案されている。この方法はポリアミド鎖を粘土鉱物の層間に侵入させることによって微細に均一分散した複合体を製造することを目的とするものであり、たとえば特開昭62-74957号公報、特開平1-301750号公報、特開平2-866628号公報および特開平3-77299号公報にはポリアミドとモンモリロナイトからなる樹脂組成物、ならびに、その製造法が開示されている。

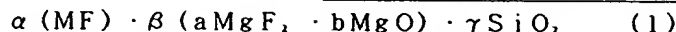
【0004】しかし、このような目的でモンモリロナイトを用いる場合、上記の各公報に記載されているよう

に、ポリアミドあるいはポリアミドを形成するモノマーにモンモリロナイトを配合する前に、これをアミノ酸等の膨潤化剤と接触させることによってモンモリロナイトの層間距離を上げるための処理が不可欠であった。したがって、当業界においては、このような処理が不要で、従来の強化ポリアミド樹脂の欠点を解消することができる無機充填剤が強く求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、成形品のそりがなく機械的強度、靱性、耐熱性に優れ、吸水による機械的強度や寸法変化が小さい強化ポリアミド樹脂組成物、ならびに、ポリアミドに配合する無機充填剤を予め膨潤化剤と接触させる工程を必要としない優れた製造法を提供することにある。

*



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

2. ポリアミド100重量部を形成するモノマー量に対して膨潤性フッ素雲母系鉱物を0.2~20重量部存在せしめた状態でモノマーを重合することを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物の製造法。

【0008】本発明で用いるポリアミドはアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸とから形成されるアミド結合を有する重合体を意味する。このようなポリアミドを形成するモノマーの例を挙げると、次のようなものがある。アミノ酸としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、バラアミノメチル安息香酸などがある。

【0009】ラクタムとしてはε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどがある。ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,4-ジメチルオクタメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロデカン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどがある。

【0010】ジカルボン酸としてはアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-

*【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアミドと特定のフッ素雲母系鉱物とからなる強化ポリアミド樹脂組成物が優れた性能を有し、また、特定の製造法を用いることにより更に効果的に本発明の課題を解決することができることを見だし、本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

1. ポリアミド100重量部と、下式(1)で表される膨潤性フッ素雲母系鉱物0.2~15重量部とからなる強化ポリアミド樹脂組成物であって、吸水処理(60℃、95%RHの条件下で24時間)後のASTM D638に基づく引張強度値が470kg/cm²以上であることを特徴とする強化ポリアミド樹脂組成物。

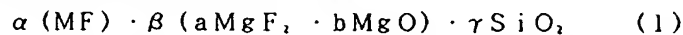
メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などがある。

【0011】本発明に用いるポリアミドとして好ましいものとしては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジバミド(ナイロン116)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロンTMHT)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6T/6I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジバミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11T(H))およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0012】ここで用いられるポリアミドは通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。本発明で用いられるポリアミドの相対粘度としては特に制限はないが、溶媒としてフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)を用い、温度25℃、濃度1g/dlの条件で求めた相対粘度で1.5から5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度が

1.5未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。逆に、これが5.0を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0013】本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくはフッ化物の混合物を加熱処理して得られる。その具体的方法としては特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、磁製ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造され*



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbは各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

【0016】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱物がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が拡大し、あるいは更に膨潤へき開して、超微細粒子となる特性である。式(1)で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示す。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物の好ましいサイズは1辺が10 μ m以下で、厚みは0.1 μ m以下である。また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9～20Åである。

【0017】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナ(Al_2O_3)を少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

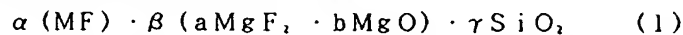
【0018】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はポリアミド100重量部あるいはそれを形成するモノマー量に対して0.2～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。0.2重量部未満では本発明の目的とする機械的強度、耐熱性、寸法安定性の改良効果が得られず、20重量部を超える場合には靱性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0019】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機を用いてポリアミドと膨潤性フッ素雲母系鉱物とを熔融混練する方法があるが、膨潤性フッ素雲母の分散をよくする意味で2軸の押出機を使用することが好ましい。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物はモンモリロナイトのように膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのまま配合して熔融混練することができる。

* たものが好ましい。

【0014】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよい併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系鉱物が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0015】上記方法で製造された膨潤性フッ素雲母系鉱物は一般式として下式(1)で表される構造を有する。



【0020】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物を製造する最も好ましい方法は、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態でモノマーを重合することによって強化ポリアミド樹脂組成物を得る方法である。この場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散し、本発明の効果がもっとも顕著に現れる。この場合にも、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0021】本発明の強化ポリアミド樹脂組成物にはその特性を大きく損なわない限りにおいて顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、他の強化材などを添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合体を使用することができる。特に銅化合物やアルカリ金属のハロゲン化物が最も効果的である。これら熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤などの添加剤は一般に熔融混練時あるいは重合時に加えられる。強化材としては、たとえばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウム、チッカホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0022】さらに必要に応じて他の重合体を本発明の樹脂組成物に配合することも可能である。このような重合体としてはポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共

重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、塩素化ポリエチレンなどのエラストマー、およびこれらの無水マレイン酸などによる酸変性物、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどがある。

【0023】本発明の樹脂組成物は通常の成形加工方法で目的の成形品をつくることができる。たとえば射出成形、押出し成形、吹き込み成形、焼結成形などの熱溶融成形法や、有機溶媒溶液から流延法により薄膜とすることもできる。本発明の樹脂組成物は機械的強度、耐熱性および寸法安定性がポリアミド単独の場合に比べて顕著に改良され、また吸水による機械的強度や寸法変化が小さい。本発明の樹脂組成物はそのすぐれた性能により、電気電子機器分野におけるスイッチやコネクタなどの*

* 機構部品やハウジング類、自動車分野におけるアンダーボンネット部品や外装部品、外板部品あるいはリフレクターなどの光学部品、あるいは機械分野におけるギアやベアリングリテーナーなどに使用される。

【0024】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例の評価に用いた原料および測定法は次のとおりである。

(1) 原料

1. フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が $2\mu\text{m}$ となるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく $2\mu\text{m}$ の表1に示す珪フッ化物、フッ化物あるいはアルミナを全量の20重量%となるように混合し、これを磁製ルツボに入れ、電気炉で1時間 800°C に保持しM-1からM-7のフッ素雲母系鉱物を合成した。生成したフッ素雲母系鉱物をX線粉末法で測定した結果、M-1からM-6は、原料タルクのC軸方向の厚み 9.2\AA に対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す $12\sim 16\text{\AA}$ に対応するピークが認められた。

【0025】

【表1】

| フッ素雲母系鉱物 | M-1 | M-2 | M-3 | M-4 | M-5 | M-6 | M-7 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| タルク | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 珪フッ化ナトリウム | 20 | | 8 | 10 | 15 | 6 | |
| 珪フッ化リチウム | | 20 | | 10 | 2 | 6 | |
| 珪フッ化カリウム | | | | | 2 | | 20 |
| フッ化ナトリウム | | | 6 | | | | |
| アルミナ | | | 8 | | | 8 | |

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6

珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6

珪フッ化カリウム : K_2SiF_6

フッ化ナトリウム : NaF

アルミナ : Al_2O_3

【0026】2. 比較例に用いた粘土鉱物および無機充填材

モンモリロナイト(日本タルク社製)

カオリン(白石工業社製)

【0027】(2) 測定法

1. 引張強度および破断伸度

ASTM D638に基づいて測定を行った。

2. アイゾット衝撃試験

ASTM D256に基づいて、 3.2mm 厚みの試験片を用いて行った。

3. 熱変形温度(HDT)

ASTM D648に基づいて行った。荷重は 18.6kg/cm^2 および 4.5kg/cm^2 で行った。

4. 吸湿処理

試験片を 60°C 、 $95\%\text{RH}$ の条件で24時間処理した。

5. 寸法変化

厚さ 2mm 、片辺 50mm の正方形の試験片を用い、その厚みと縦、横の寸法変化を測定し、その平均値を寸法変化とした。

6. 吸水率

上記と同じ試験片を用い、吸湿処理後の重量変化から求めた。

【0028】実施例1~5

ϵ -カプロラクタム 10kg に対して、 2kg の水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれ ϵ -カプロラクタムに対して表2に掲げた量を配合し、これを内容量 30リットル の反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存

在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち攪拌しながら250℃に加熱し、徐々に水蒸気を放出しつつ、4 kg/cm² から15 kg/cm² の圧力まで昇圧した後、徐々に水蒸気を放出しつつ、圧力5 kg/cm²、温度260℃に保持したまま2時間重合し、1時間かけて常圧まで放圧し、さらに40分間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度260℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表2に掲げた。

【0029】

【表2】

| 項目 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| ポリマー種類 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 750 | 810 | 870 | 800 | 800 |
| 破断伸び (%) | 74 | 31 | 19 | 30 | 28 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 3.4 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 3.4 |
| 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 86 | 121 | 140 | 120 | 122 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 188 | 192 | 195 | 190 | 193 |
| 吸水率 (%) | 4.1 | 3.1 | 2.7 | 3.0 | 3.1 |
| 寸法変化 (%) | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 490 | 600 | 650 | 500 | 580 |
| 破断伸び (%) | 130 | 58 | 40 | 53 | 55 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 4.6 | 4.5 | 4.4 | 4.7 | 4.5 |

【0030】実施例6～10

ナイロン66塩10 kgに対して、3 kgの水とM-1、M-2およびM-3をそれぞれナイロン66塩に対して表3に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下でナイロン66塩の重合を行い、強化ナイロン66樹脂組

成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち230℃で攪拌しながら、内圧が18 kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、徐々に水蒸気を放出しつつ、加熱しその圧力を保持した。280℃に達した時点で、常圧まで放圧し、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン66樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表3に掲げた。

【0031】

【表3】

| 項目 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| ポリマー種類 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-3 |
| 配合物量(重量%) | 0.5 | 5.0 | 10.0 | 5.0 | 5.0 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 820 | 860 | 930 | 850 | 850 |
| 破断伸び (%) | 55 | 27 | 17 | 31 | 29 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.1 | 4.4 | 4.3 |
| 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 121 | 153 | 157 | 150 | 150 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 208 | 220 | 221 | 219 | 221 |
| 吸水率 (%) | 2.8 | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.0 |
| 寸法変化 (%) | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 630 | 680 | 720 | 700 | 710 |
| 破断伸び (%) | 83 | 46 | 35 | 42 | 40 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 5.2 | 5.1 | 5.0 | 5.2 | 5.1 |

【0032】実施例11～13

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5およびM-6を表4に掲げた量を用いたほかは実施例1～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表4に掲げた。

【0033】

【表4】

| 項目 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|--|--------|--------|--------|
| 材料の種類 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配合物種類 | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処理 | | | |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 810 | 790 |
| 破断伸び (%) | 48 | 52 | 68 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 2.9 | 3.8 | 2.7 |
| 熱成形温度 (℃, 1A, 5kg/cm ²) | 116 | 121 | 118 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 183 | 180 | 183 |
| 吸水率 (%) | 3.0 | 3.1 | 3.1 |
| 寸法変化 (%) | 0.8 | 0.7 | 0.6 |
| 処理後 | | | |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 600 | 600 | 610 |
| 破断伸び (%) | 95 | 150 | 140 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 4.8 | 4.2 | 4.4 |

| 項目 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 |
|--|--------|--------|--------|
| 材料の種類 | ナイロン66 | ナイロン66 | ナイロン66 |
| 配合物種類 | M-4 | M-5 | M-6 |
| 配合物量(重量%) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未処理 | | | |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 860 | 860 | 860 |
| 破断伸び (%) | 31 | 27 | 21 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 4.5 | 4.2 | 4.4 |
| 熱成形温度 (℃, 1A, 5kg/cm ²) | 155 | 153 | 154 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 222 | 220 | 221 |
| 吸水率 (%) | 2.0 | 2.1 | 2.0 |
| 寸法変化 (%) | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| 処理後 | | | |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 690 | 690 | 690 |
| 破断伸び (%) | 47 | 46 | 42 |
| 70℃衝撃強度 (kg cm/cm) | 5.1 | 5.1 | 5.0 |

【0034】実施例14～16

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-4、M-5およびM-6を表5に掲げた量を用いたほかは実施例6～10と同様にしてナイロン66強化樹脂組成物を得た。実施例6～11と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表5に掲げた。

【0035】

【表5】

【0036】実施例17

12-アミノドデカン酸10kgに対して、2kgの水とM-1を12-アミノドデカン酸に対して表6に掲げた量を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、膨潤性フッ素雲母系鉱物の存在下で12-アミノドデカン酸の重合を行い、強化ナイロン12樹脂組成物を得た。重合反応は以下のごとく行った。すなわち180℃で攪拌しながら、内圧が3kg/cm²から20kg/cm²になるまで加熱した。その圧力に到達後、温度を徐々に240℃まで上げ、徐々に水蒸気を放出しつつ、最後には減圧とし、さらに2時間重合を行った。重合が終了した時点で強化ナイロン12樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。ペレットは乾燥して試験片の成形に供した。試験片の成形は射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度80℃で行った。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表6に掲げた。

【0037】

【表6】

| 項目 | 実施例17 | 比較例9 |
|---------------------------------------|--------|--------|
| 材料の種類 | ナイロン12 | ナイロン12 |
| 配合物種類 | M-1 | - |
| 配合物量(重量%) | 0.5 | - |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 430 |
| 未 地 理 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| 70%伸率強度 (kg/cm ²) | 7.1 | 7.3 |
| 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 74 | 49 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 171 | 136 |
| 吸水率 (%) | 0.8 | 0.9 |
| 寸法変化 (%) | 0.2 | 0.3 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 470 | 380 |
| 破断伸び (%) | > 200 | > 200 |
| 70%伸率強度 (kg/cm ²) | 8.3 | 8.4 |

| 項目 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 材料の種類 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 | ナイロン6 |
| 配合物種類 | - | M-7 | M-7 | M-7 |
| 配合物量(重量%) | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 740 | 630 | 630 | 670 |
| 未 地 理 破断伸び (%) | 180 | 2.2 | 1.6 | 1.8 |
| 70%伸率強度 (kg/cm ²) | 3.3 | 1.6 | 1.2 | 1.5 |
| 熱変形温度 (℃, 18.6kg/cm ²) | 55 | 83 | 81 | 87 |
| (℃, 4.5kg/cm ²) | 94 | 183 | 175 | 184 |
| 吸水率 (%) | 5.8 | 4.6 | 4.6 | 4.8 |
| 寸法変化 (%) | 1.2 | 0.9 | 1.1 | 1.0 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 340 | 370 | 360 | 380 |
| 破断伸び (%) | > 200 | 2.2 | 2.0 | 2.1 |
| 70%伸率強度 (kg/cm ²) | 4.5 | 2.0 | 1.7 | 1.7 |

【0038】比較例1～4

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表7に掲げた量を用いた場合は実施例1～5と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。実施例1～5と同様にして試験片を成形し、得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表7に掲げた。

【0039】

【表7】

【0040】比較例5～8

M-1、M-2およびM-3の代わりにM-7、モンモリロナイトおよびカオリンを表8に掲げた量を用いた場合は実施例6～10と同様にしてナイロン6強化樹脂組成物を得た。得られた試験片を用いて各種の性能評価を行った。その結果を表8に掲げた。

【0041】

【表8】

| 項目 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|------------------|---------------------------------------|------|------|------|
| ポリミド種類 | PA66 | PA66 | PA66 | PA66 |
| 配合物種類 | - | M-7 | ビヤツ付 | ビヤツ |
| 配合物量(重量%) | - | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 未 処 理 | 引張強度 (kg/cm ²) | 800 | 710 | 740 |
| | 破断伸び | 110 | 1.7 | 1.4 |
| | 70℃衝撃強度 (kg/cm) | 4.6 | 1.9 | 1.7 |
| | 熱安定温度 (℃ 1A. 6kg/cm ²) | 74 | 144 | 142 |
| | (℃ 4. 5kg/cm ²) | 180 | 217 | 217 |
| 吸 水 処 理 | 吸水率 (%) | 3.8 | 2.4 | 2.2 |
| | 寸法変化 | 0.8 | 0.6 | 0.7 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 540 | 580 | 560 |
| | 破断伸び | 180 | 2.1 | 1.7 |
| | 70℃衝撃強度 (kg/cm) | 5.6 | 2.2 | 1.9 |

〔0042〕比較例9

膨潤性フッ素雲母系鉱物を用いない他は実施例17と同様にして12-アミノドデカン酸の重合を行い、ナイロン12を得た。以下実施例17と同様にして性能評価を行い、結果を表6に掲げた。

〔0043〕

〔発明の効果〕本発明によれば、機械的強度、耐熱性、および寸法安定性がポリアミド単独と比べて顕著に改良されると共に、靱性の低下が少なく、優れた衝撃強度を有する強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。また、吸水による機械的強度や寸法変化が小さい強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。さらに、本発明のフッ素雲母系鉱物を用いれば、モンモリロナイトに代表される従来の粘土鉱物を使用する場合に求められる膨潤化処理を行うことなく、これをポリアミドに配合し溶融混練する方法、あるいはポリアミドを形成するモノマー成分に直接配合し、これを重合することにより、優れた性能の強化ポリアミド樹脂組成物が得られる。